

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199162

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 6 日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06

Z 9280-4H

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平7-10918

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 1 月 26 日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

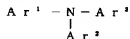
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

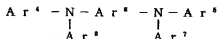
【目的】 長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機 E L 素子) を提供すること。

【構成】 正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合に反応して発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機 E L 素子において、上記再結合領域又は発光領域の少なくともいずれかに、蛍光性ドーパントとして、一般式

【化 1】



及び

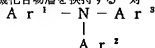


表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種類を 0.1 ~ 8 重量% の割合で含有させた有機 E L 素子である。

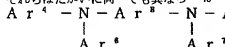
(式中の各記号は明細書で定義したとおりである。) で

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合にตอบสนองして発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対



〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なつ



〔式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 はそれぞれ炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なつていてもよく、 Ar^8 は炭素数 6～30 のアリーレン基又は二価の複素環式基を示すが、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^8$ の少なくとも一つは炭素数 12 以上の縮合多環炭化水素基である。〕で表される化合物の中から選ばれた少なくとも一種を 0.1～8 重量% の割合で含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 蛍光性ドーパントを発光層に含有させる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 素子構成が、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス（以下、EL と略記する）素子に関し、さらに詳しくは、長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機 EL 素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電界発光を利用した EL 素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがあり、このうち、有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くしうするために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的なされていく。

【0003】 ところで、この有機 EL 素子においては、長寿命かつ高効率の青色発光素子を開発するため、これまで青色発光材料に関する研究に力が注がれ、種々の青色発光材料、例えば高輝度、高効率のジスチルアリーレン系青色発光材料（特開平 2-247278 号公

の電極とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記再結合領域及び／又は発光領域に、蛍光性ドーパントとして、一般式（I）



ていてもよいが、その少なくとも一つは炭素数 12 以上の縮合多環炭化水素基である。〕及び一般式（II）



報）、高輝度のキレート系青色発光材料（特開平 5-198378 号公報）、高輝度のジアミン系青色発光材料（特開平 6-220437 号公報）などが開示されている。しかしながら、これらの青色発光材料は、通常陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極の構成で利用され、性能が発揮されていたが、寿命の点では必ずしも満足しうるものではなく、例えば（1）駆動時間が経過するとともに、色が緑色化し、発光色が変化する、（2）初期輝度 100 cd/m² の時の半減寿命が 1000 時間程度と短い（実用上は数千時間以上が要求される）、などの問題がある。

【0004】 他方、本発明における蛍光性ドーパントに類似した構造を有する化合物を発光層の材料とする素子が提案されているが（特開平 6-220437 号公報）、微量添加された蛍光性ドーパントの機能については何ら言及していない。また、特開平 6-9953 号公報及び国際特許公開 94-61575 号には、発光層に添加させる電荷注入補助剤であるジスチルアリーレン系材料が開示されている。この材料は蛍光性ドーパントとしても働くものであるが、このものを用いた素子の半減寿命は 1000 時間程度（初期輝度 100 cd/m²）と短く、改善が求められていた。

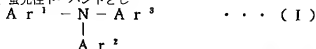
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の有機 EL 素子がつま点を改良し、長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ高効率の有機 EL 素子を提供することを目的とするものである。

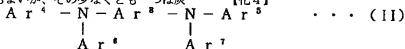
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、長寿命かつ高効率の有機 EL 素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、素子の正孔と電子との結合領域又は発光領域の少なくとも一つに、蛍光性ドーパントとして、特定の化合物を所定の割合で含有させることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる見地に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、正孔と電子とが再結合する再結合領域及び該再結合に 대응

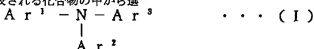
して発光する発光領域を少なくとも有する有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記再結合領域及び/又は発光領域に、蛍光性ドーパントとし



【0008】[式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよいが、その少なくとも一つは炭

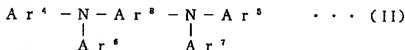


【0010】[式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 はそれぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよく、 Ar^8 は炭素数6～30のアリーレン基又は二価の複素環式基を示すが、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^8$ の少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基である。]で表される化合物の中から選



【0012】又は、一般式(II)

【0013】



【0014】で表される構造を有する化合物である。上記一般式(I)及び(II)において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^7$ は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～30のアリール基又は複素環式基を示す。ここで、炭素数1～10のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、炭素数6～30のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基や縮合多環炭化水素基が挙げられる。該縮合多環炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18以下のもの、例えばベンゼン基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、a-s-インダセニル基、フルオレニル基、s-インダセニル基、アセナフチレニル基、ブレイアデニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ビレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基などが挙げられる。

【0015】また、複素環式基の例としては、ビリジル

て、一般式(I)

【0007】

【化3】

素数12以上の縮合多環炭化水素基である。)及び一般式(II)

【0009】

【化4】

ばれた少なくとも一種を0.1～8重量%の割合で含有させたことを特徴とする有機EL素子を提供するものである。本発明において用いられる蛍光性ドーパントは、一般式(I)

【0011】

【化5】



【化6】

基、ビリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラニル基、ピロリル基、チオフェニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ビリダジニル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、フタルアミジル基、クロモニル基、ナフトラクタミル基、キノロニル基、o-スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミジル基、ナフトアリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル基、キノキサロニル基、フタラゾニル基、ジオキソビリミジニル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イキキノリニル基、イソチアゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、インダジロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、ベンゾオキサジンジオニル基、ベンゾキサジノニ

ル基、ナフタリイミジル基などが挙げられる。

【0016】一方、 Ar^2 は炭素数6~30のアリーレン基又は二価の複素環式基を示す。ここで、炭素数6~30のアリーレン基又は二価の複素環式基としては、例えば $Ar^1 \sim Ar^7$ の説明で例示したアリーレン基又は複素環式から、水素原子を1個除いた二価の基を挙げることができる。また、他のアリーレン基として、ジフェニレンプロパン基、ジフェニレンメタン基などのジアリールアルカン基、ジフェニレンシクロヘキサニル基、ジフェニレンシクロペンタン基などのジアリールアルカン基、ジフェニレンエーテル基などのジアリールエーテル基、ジフェニレンチオエーテル基などのジアリールチオエーテル基、 N -フェニルジフェニルアミン基、 N -ナフチルジナフチルアミン基、 N -フェニルカルバゾリレン基などの N -アリーールジアリールアミン基、さらにジフェニルチオフェン、ジフェニルピチオフェンの二価の基などのジアリールチオフェン又はジアリールピチオフェン基なども好ましく挙げることができる。該 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、たがいに同一でも異なっているもよいが、その少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基であることが必要である。また Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 はたがいに同一でも異なっているもよいが、 $Ar^4 \sim Ar^8$ の少なくとも一つは炭素数12以上の縮合多環炭化水素基であることが必要である。

【0017】さらに、該 $Ar^1 \sim Ar^8$ は適当な置換基が導入されていてもよく、この置換基としては、例えば (1) ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、シアノ基、ニトロ基、(2) アルキル基、(3) アルコキシ基、(4) アリールオキシ基、(5) アルキル又はアリールメルカプト基、(6) $-NR^1R^2$ (R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。) で表される置換若しくは無置換アミノ基、(7) アルキレンジオキシ基、アルキレンジチオ基などを挙げることができる。ここで、(2) のアルキル基としては、炭素数1~20、特に1~12の直鎖状又は分岐鎖状のものが好ましく、また、このアルキル基は、さらにハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、水酸基、シアノ基、炭素数1~12のアルコキシ基、フェニル基又は炭素数1~12のアルキル基やアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しているもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベ

ンジル基、4-フェニルベンジル基などが挙げられる。

【0018】(3) のアルコキシ基 ($-OR^3$) としては、 R^3 として上記 (2) で例示したアルキル基を有するものを挙げることができ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、イソブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基などが挙げられる。

(4) のアリールオキシ基 ($-OAr$) としては、 Ar として無置換又はハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基などが置換されたフェニル基やナフチル基を有するものを好ましく挙げることができ、具体的にはフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。また、(5) のアルキル又はアリールメルカプト基 ($-SR^4$) としては、 R^4 として上記 (2) で例示したアルキル基又は (4) で例示したフェニル基やナフチル基などを有するものを挙げることができ、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、 p -メチルフェニルチオ基などが挙げられる。

【0019】さらに、(6) の $-NR^1R^2$ で示される基としては、 R^1 及び R^2 がそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基であるものが挙げられる。ここで、アルキル基としては、上記 (2) で例示したものを挙げることができ、またアリール基としては、無置換又はハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基などが置換されたフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ビレニル基、アントラニル基などを挙げることができる。該 R^1 及び R^2 はたがいに同一でも異なっているもよく、またたがいに結合して環構造を形成しているもよい。具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、 N -メチル- N -フェニルアミノ基、 N 、 N -ジフェニルアミノ基、 N 、 N -ジ- $(p$ -トリル) アミノ基、ジベンジルアミノ基、ビベリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基などが挙げられる。(7) のアルキレンジオキシ基、アルキレンジチオ基としては、例えばメチレンジオキシ基、メチレンジチオ基などが挙げられる。

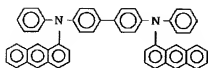
【0020】前記一般式 (I)、(II) で表される化合物としては、例えば次に示す構造のものを挙げることができる。

【0021】

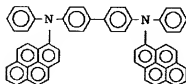
【化7】

7

8

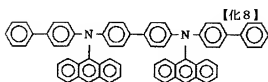


(K-1)

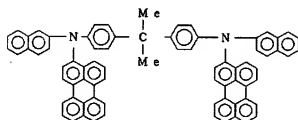


(K-2)

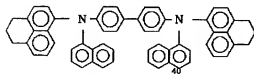
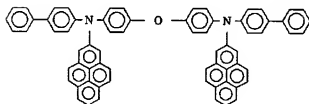
【0022】



【化8】



(Me: メチル基)

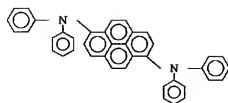


【化9】

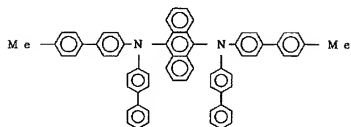
【0023】

9

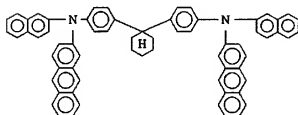
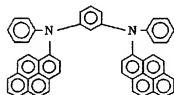
10



(K-3)

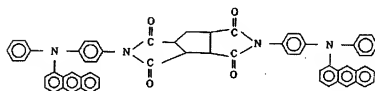
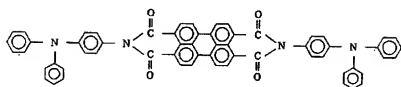
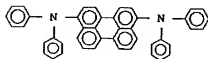
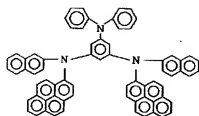


(K-4)



【0024】

【化10】

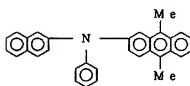
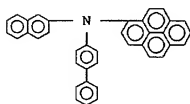
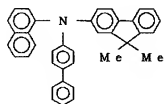
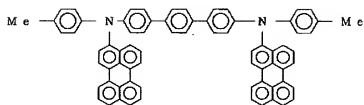


【0025】

【化11】

13

14



【0026】

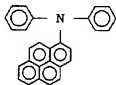
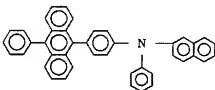
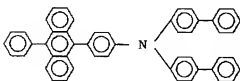
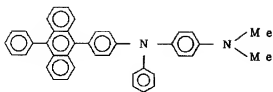
【化12】

30

40

50

15



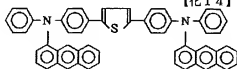
(K-5)

【0027】

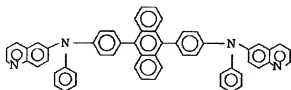
【化13】

【0028】

【化14】



(K - 6)

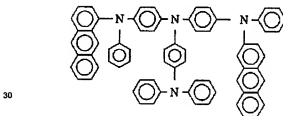
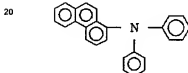
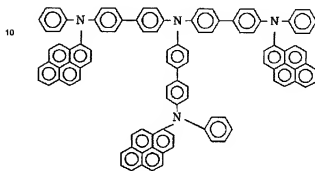
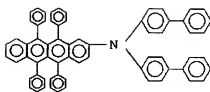


【0029】本発明においては、蛍光性ドーパントとして、これらの化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、本発明における蛍光性ドーパントとは、有機EL素子の再結合領域又は発光領域において、正孔と電子の再結合にตอบสนองして光を発する

50

(9)

16



30

化合物のことであり、再結合領域又は発光領域を形成する物質（ホスト材料）に微量含有させるものである。ここで、再結合領域とは、素子中において、正孔と電子とが出会い、結合して励起状態を形成する場所のことである。また、発光領域とは、再結合領域で形成された励起

状態は、場合によっては移動し、拡散するが、その拡散する範囲を指定する場所のことである。

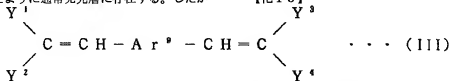
【0030】本発明においては、上記蛍光性ドーパントは、再結合領域及び発光領域の少なくともいずれか、即ち、再結合領域のみに、発光領域のみに、あるいは両領域に、0.1～8重量%の割合で含有させることが必要である。この含有量が0.1重量%未満では蛍光性ドーパントの効果が十分に発揮されず、本発明の目的が達せられない。一方、8重量%を超えると蛍光性ドーパント間の会合により、消失現象が生じ、十分に効果が発揮されない場合がある。素子の長寿命化及び高効率化の点から、蛍光性ドーパントの好ましい含有量は0.3～4重量%の範囲であり、特に0.8～3重量%の範囲が好適である。この蛍光性ドーパントを、再結合領域又は発光領域に含有させる方法については特に制限はないが、例えば再結合領域又は発光領域を形成する材料（ホスト材料）との共蒸着法を採用するのが好ましい。この方法においては、ホスト材料と蛍光性ドーパントを、それぞれが収容された別々のポートから真空蒸着し、再結合領域や発光領域を形成する。本発明の有機EL素子においては、有機化合物層として、再結合領域及び発光領域を少なくとも有するものが用いられる。この再結合領域及び発光領域は、通常発光層に存在するため、本発明においては、有機化合物層として発光層のみを用いてもよいが、必要に応じ、発光層以外に、例えば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層なども用いることができる。

【0031】次に、本発明の有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、これに限定されるものではない。

- ①陽極/正孔注入層/発光層/陰極
- ②陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極
- ③陽極/発光層/電子注入層/陰極
- ④陽極/有機半導体層/発光層/陰極
- ⑤陽極/有機半導体層/電子障壁層/発光層/陰極
- ⑥陽極/正孔注入層/発光層/付着改善層/陰極

これらの中で、通常②の構成が好ましく用いられる。

【0032】本発明の素子における再結合領域及び発光領域は、前記したように通常発光層に存在する。したが



【0037】で表されるジスチルアリーレン系化合物が好ましく用いられる。この化合物は、特開平2-247278号公報に開示されている。

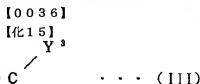
【0038】上記一般式(III)において、Y¹～Y⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、

つて、蛍光性ドーパントは、通常発光層に含有される。しかし、場合によっては、他の層、例えば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層などとも、再結合や発光に関与することがある。この場合、これらの層にも含有させるのが好ましい。

【0033】本発明の有機EL素子は、上記有機化合物層が一对の電極、すなわち陽極と陰極とによって挟持された構造を有しており、該陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、特に10～200nmの範囲が好ましい。

【0034】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、Al/AlO₂、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができ。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、特に50～200nmの範囲が好ましい。なお、本発明の素子においては、特に規定しないが、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明若しくは半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

【0035】本発明の素子における発光層においては、発光材料（ホスト材料）として、一般式(III)



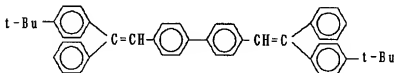
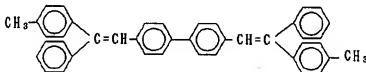
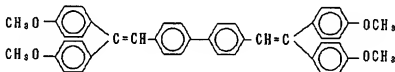
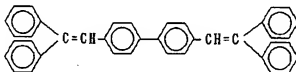
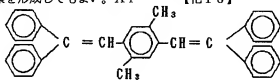
置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキ

シ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、Y¹～Y⁴は同一でも、また互いに異なっているてもよく、Y¹とY²及びY³とY⁴は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。Ar

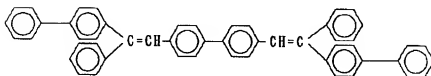
⁹は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、Ar⁹が無置換フェニレン基の場合、Y¹～Y⁴はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。このようなジスチリルアリーレン系化合物としては、例えば、

【0039】

【化16】



(t-Bu : t-ブチル基)

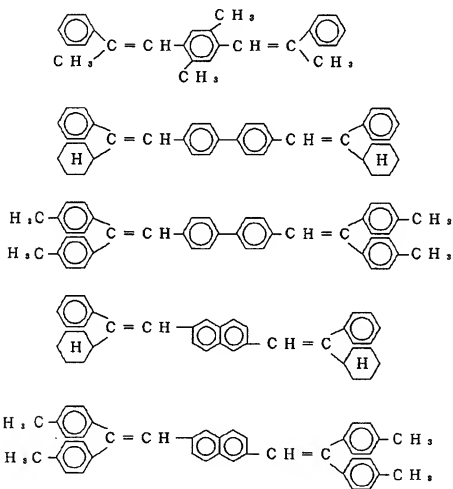
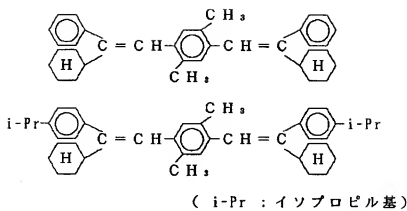


【0040】

【化17】

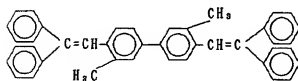
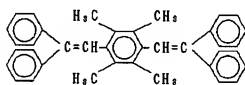
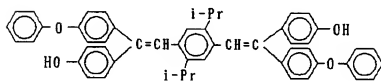
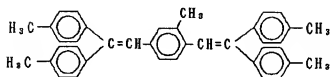
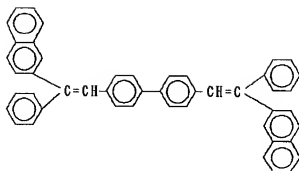
21

22



【0041】

40 【化18】

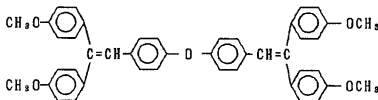
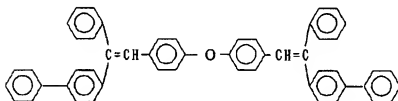
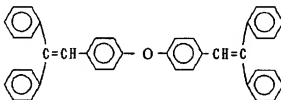
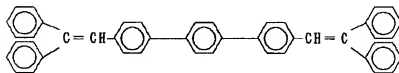
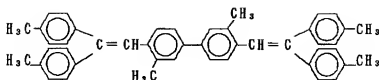


【0042】

【化19】

25

26



【0043】などが挙げられる。

【0044】また、別の好ましい発光材料（ホスト材料）として、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシ（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物 40



【0046】（式中、Mtは金属を表し、nは1〜3の整数であり、Zはそのそれぞれの位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。）

物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。このオキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0045】

【化20】

ここで、Mtで表される金属は、一価、二価又は三価の金属とすることができるものであり、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホウ

7-45545号公報, 同54-112637号公報, 同55-74546号公報等参照), フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書, 特公昭51-10105号公報, 同46-3712号公報, 同47-25336号公報, 特開昭54-53435号公報, 同54-110536号公報, 同54-119925号公報等参照), アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書, 同3,180,703号明細書, 同3,240,597号明細書, 同3,658,520号明細書, 同4,232,103号明細書, 同4,175,961号明細書, 同4,012,376号明細書, 特公昭49-35702号公報, 同39-27577号公報, 特開昭55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同56-22437号公報, 西独特許第1,110,518号明細書等参照), アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照), オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの), スチルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照), フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照), ヒドロノン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書, 特開昭54-59143号公報, 同55-52063号公報, 同55-52064号公報, 同55-46760号公報, 同55-85495号公報, 同57-11350号公報, 同57-148749号公報等参照), スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報, 同61-228451号公報, 同61-14642号公報, 同61-72255号公報, 同62-47646号公報, 同62-36674号公報, 同62-10652号公報, 同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60-94462号公報, 同60-174749号公報, 同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書), ポリシラン系(特開平2-20496号公報), アニリン系共重合体(特開平2-28263号公報), 導電性高分子オリゴマー(特開平1-211399号公報), 特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0052】本発明においては、これらの化合物を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書, 特開昭53-27033号公報, 同54-58445号公報, 同54-149634号公報, 同54-64299号公報, 同55-79450号公報, 同55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同61-295558号公報, 同61-98353号公報, 同63-295695号公報等参照), 特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0053】該ポリフィリン化合物の代表例としては、

ボルフィン, 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン; シリコンフタロシアンオキシド; アルミニウムフタロシアンクロリド; フタロシアン(無金属); ジリチウムフタロシアン; 銅テトラメチルフタロシアン; 銅フタロシアン; クロムフタロシアン; 亜鉛フタロシアン; 鉛フタロシアン; チタニウムフタロシアンオキシド; マグネシウムフタロシアン; 銅オクタメチルフタロシアンなどが挙げられる。

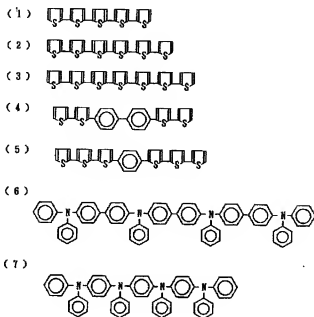
【0054】また該芳香族第三級アミン化合物及びスチルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, 2, 2'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン, 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン, N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル, 1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン, ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン, ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル, N, N-トリ(トリル)アミン, 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチル]スチルベン, 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバゾール, 芳香族ジメチリデン系化合物などが挙げられる。

【0055】本発明のEL素子における該正孔注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、LB法などの公知の薄膜法により製膜して形成することができる。この正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm〜5μmである。この正孔注入層は、上記正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや含アリールアミノオリゴマーなどの導電性オリゴマー、含アリールアミンドリマーなどの導電性オリゴマー

一などを用いることができる。具体的には、

【化 2 1】

【0056】



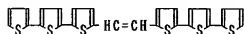
【0057】

20 【化 2 2】

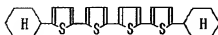
(8)



(9)



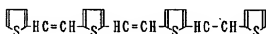
(10)



(11)



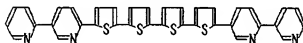
(12)



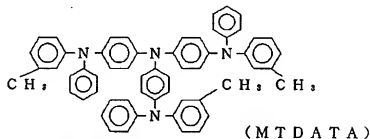
(13)



(14)



(15)



【0058】などが挙げられる。さらに、電子障壁層は、電子を発光層内に閉じ込める役割をもつ層であって、発光層と電極との間に設けられ、正孔輸送性に優れることが望ましい。このような電子障壁層の材料として

は、例えば

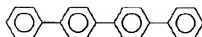
【0059】

【化23】

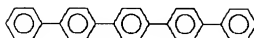
35

36

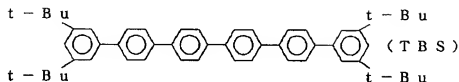
(1)



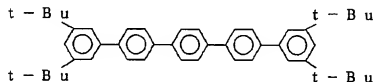
(2)



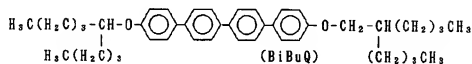
(3)



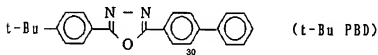
(4)



(5)



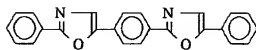
(6)



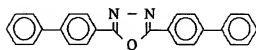
【0060】

【化24】

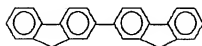
(7)



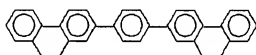
(8)



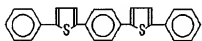
(9)



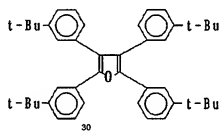
(10)



(11)



(12)

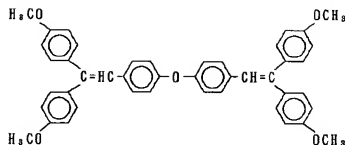


30

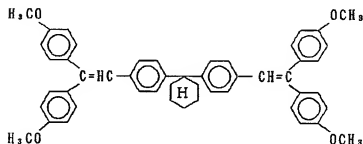
【0061】

【化25】

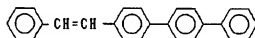
(13)



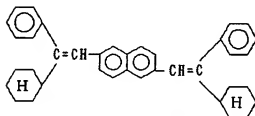
(14)



(15)



(16)



30

【0062】などを挙げることができる。

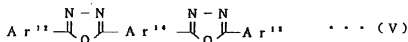
【0063】一方、電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で、特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体が良い材料として、特に8-ヒドロキシキノリン又はその誘導

の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

【0064】一方、オキサジアゾール誘導体としては、一般式 (IV) 及び (V)

【0065】

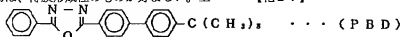
【化26】



【0066】(式中Ar¹⁰～Ar¹³はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、Ar¹⁰とAr¹¹及びAr¹²とAr¹³はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、Ar¹⁴は置換又は無置換のアリール基を示す。)で表される電子伝達化合物が挙げられ

る。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ビレニル基などが挙げられ、アリレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ビレニレン基などが挙げられる。また、置

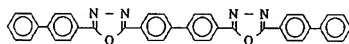
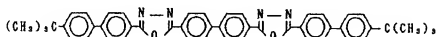
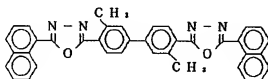
換基としては炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。上



記電子伝達化合物の具体例としては、

【0067】

【化27】



20

【0068】などが挙げられる。

【0069】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0070】製造例1 K-1の製造

300ミリリットルの三口フラスコに、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン (東京化成社製) 2 g; 1-ヨードアントラセン (ナード研究所社製) 5 g, 無水炭酸カリウム 10 g 及び銅 1 g を入れ、ジメチルスルホキシド (DMSO) 200ミリリットルに溶解し、200℃で8時間加熱し、攪拌した。反応終了後、無機物をろし、溶媒を減圧下で留去したのち、残渣をシリカゲル (広島和光社製) を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製したところ、黄色粉末 1.8 g を得た。このものは、NMR 及び FD-MS (フィールドディフュージョンマスペクトル) の測定より、N, N'-ジ- (アントラセン-1-イル) -N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン (K-1) と同定した。

【0071】製造例2 K-2の製造

製造例1において、1-ヨードアントラセンの代わりに1-ヨードピレン (ナード研究所社製) を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末 1.5 g を得た。このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、N, N'-ジ- (ピレン-1-イル) -N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン (K-2) と同定した。

【0072】製造例3 K-3の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの

代わりに1, 6-ジアミノピレン (東京化成社製) を用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりにヨードベンゼン (東京化成社製) 20 g を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末 1.4 g を得た。このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 6-ジアミノピレン (K-3) と同定した。

【0073】製造例4 K-4の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの代わりにN, N'-ジフェニル-1, 3-フェニレンジアミン (ナード研究所社製) を用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりに1-ヨードピレン (ナード研究所社製) を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末 1.5 g を得た。このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、N, N'-ジ- (ピレン-1-イル) -N, N'-ジフェニル-1, 3-フェニレンジアミン (K-4) と同定した。

【0074】製造例5 K-5の製造

製造例1において、N, N'-ジフェニルベンジジンの代わりに1-アミノピレンを用い、かつ1-ヨードアントラセンの代わりにヨードベンゼン 10 g を用いた以外は、製造例1と同様に反応し、精製したところ、黄色粉末 1.9 g を得た。このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、N, N'-ジフェニル-1-アミノピレン (K-5) と同定した。

【0075】製造例6 K-6の製造

300ミリリットルの三口フラスコに、1-アミノアントラセン (アルドリッチ社製) 2 g; 2, 5-ビス- (4-ヨードフェニル-1-イル) -チオフェン (ナード研究所社製) 2 g, 無水炭酸カリウム 10 g 及び銅 1

50

gを入れ、DMSO 200ミリリットルに溶解し、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、無機物をろ別し、減圧下で溶媒を留去したのち、残渣を、シリカゲル（広島和光社製）を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製し、黄色粉末1.7gを得た。次に、300ミリリットルの三口フラスコに、この黄色粉末1.5g、ヨードベンゼン10g、無水炭酸カルシウム10g及び銅1gを入れ、DMSOに溶解し、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、無機物をろ別し、減圧下で溶媒を留去したのち、残渣を、シリカゲル（広島和光社製）を充填したカラムでトルエンを展開溶媒として精製し、黄色粉末0.68gを得た。このものは、NMR及びFD-MSの測定より、2,5-ビス（4-〔N-（アントラセン-1-イル）-N-フェニル〕アミノフェニル）チオフェン（K-6）と同一した。

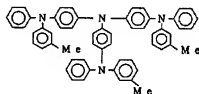
【0076】実施例1〜6及び比較例1
25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に、ITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものの（ジオマテック社製）を透明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UVオゾン洗浄（UV300, サムコインターナショナル社製）を30分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにMTDATA 200mgを入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVB i 200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに正孔輸送材であるNPD 200mgを入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに第1表に示す種類の蛍光性ドパント〔化合物（A）〕200mgを入れ、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後MTDATAの入った前記ポートを215〜220℃まで加熱し、蒸着速度0.1〜0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。次に、真空槽より基板を取り出すことなく、NPDの入ったポートを加熱し、膜厚20nmの正孔輸送層を正孔注入層の上に製膜した。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、NPD層上にDPVB iを宿主材料として40nm積層した。このとき同時に化合物（A）のポートを加熱し、発光層に化合物（A）を混合した。このときの蒸着速度はDPVB iの蒸着速度（第1表に示す（B））に対して、化合物（A）の蒸着速度を（C）（第1表に示す）とした。したがって、

混合比〔宿主材料に対する化合物（A）の割合〕は（D）（第1表に示す）となった。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートに電子注入層の材料である8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を入れ、さらにモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、タングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れて、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。次いで、蒸着速度0.01〜0.03nm/秒で8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を蒸着し電子注入層を20nm形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150nmであった。得られた素子に、電圧8Vを印加し、電流量、素子の輝度を測定して発光効率を算出した。得られた結果を第2表に示す。なお、MTDATA, DPVB i及びNPDの構造は次のとおりである。

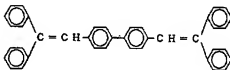
【0077】

【化28】

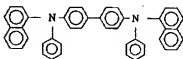
MTDATA



DPVB i



NPD



【0078】

【表1】

第 1 表

	蛍光性ドーパント 〔化合物 (A) 〕	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例 1	K-1	2.5 ~ 3.0	0.12	約 4.0
実施例 2	K-2	3.0 ~ 5.0	0.09	1.8 ~ 2.9
実施例 3	K-3	3.0 ~ 4.0	0.07	1.5 ~ 1.9
実施例 4	K-4	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例 5	K-5	2.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.07	1.6 ~ 2.7
実施例 6	K-6	2.5 ~ 3.2	0.1 ~ 0.12	約 3.2
比較例 1	ベリレン	3.0 ~ 4.0	0.05	1.2 ~ 1.6

【0079】

【表2】

第 2 表

	電 流 量 (mA/cm ²)	輝 度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	発 光 色
実施例 1	3.3	101	1.2	青色
実施例 2	2.58	160	2.4	緑味青色
実施例 3	4.0	130	1.3	青色
実施例 4	9.0	139	0.58	青色
実施例 5	4.5	120	1.0	青色
実施例 6	7	120	0.67	青緑色
比較例 1	6.7	90	0.53	緑味青色

【0080】以上の結果、本発明の素子は、蛍光性ドーパントとしてベリレン（特開平5-198378号公報記載の蛍光性ドーパント）を用いた比較例1のものに比べて、発光効率が優れていることが分かる。次に各素子を初期輝度300cd/m²にて乾燥窒素雰囲気下で駆動し、半減寿命（初期輝度が半分になる時間）を求めた。結果を第3表に示す。尚、初期輝度100cd/m²で試験した結果は、第3表の約3.5倍程度の寿命が得られている。従って、本発明の素子は初期輝度100cd/m²の条件では2500時間~1100時間の寿命が得られるものである。

【0081】

【表3】

第3表

	半 減 寿 命 (時間)	
	初期輝度 300 cd/m ²	初期輝度 100 cd/m ²
実施例 1	340	1200
実施例 2	700	2500
実施例 3	650	2300
実施例 4	320	1100
実施例 5	480	1700
実施例 6	650	2300
比較例 1	150	500

【0082】第3表から分かるように、本発明の素子は、比較例1のものに比べて寿命が大幅に改善されている。

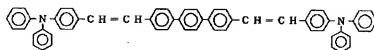
【0083】比較例2

蛍光性ドーパント〔化合物 (A) 〕として、PAVTP（国際特許公開94-6157号記載の蛍光性ドーパント）を用いた以外は、実施例1と同様にして素子を作製し、初期輝度300cd/m²で半減寿命を求めたとこ

47

ろ、半減寿命は300時間であり、本発明の素子に比べて寿命が短く、劣っていた。尚、初期輝度100cd/m²の時の試験結果は半減寿命1000時間であっ

P A V T P



【0085】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、正孔と電子とが再結合する再結合領域又は該再結合にตอบสนองして発光する発光領域の少なくともいずれかに、特定の構造の蛍光

48

た。なお、PAVTPの構造を次に示す。

【0084】

【化29】

10 性ドーパントを含有させたものであって、長時間駆動しても発光色の変化が少ないなど、長寿命を有し、かつ発光効率が高く、例えば情報産業機器のディスプレイなどに好適に用いられる。

20

30

40

50